

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 621.35

DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2019.6-2/07>**Бухінік О.О.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Пилипенко О.І.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

ДОСЛІДЖЕННЯ ІЗОЛЮЮЧИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОКСИДНИХ ПЛІВОК, ОДЕРЖАНИХ НА СПЛАВІ Ti6Al4V У ЦИТРАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ, МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ МІДІ

Представлені результати дослідження особливостей формування тонких оксидних плівок на сплаві Ti6Al4V у розчинах цитратної кислоти. Показано, що характер формувальних залежностей, одержаних на зразках сплаву, обумовлюється анодною густиною струму. За густин струму, менших ніж $0,5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, суцільна оксидна плівка на поверхні сплаву не утворюється і задане значення кінцевої напруги на комірці не досягається. При підвищенні густини струму до значень, більших за $0,5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, формувальні залежності мають лінійний характер, що свідчить про утворення малопористих оксидних плівок. Швидкість формування оксидної плівки в цих умовах пропорційна величині густини струму. Результатом електрохімічного окислення сплаву Ti6Al4V в розчинах цитратної кислоти є утворення інтерференційно-забарвлених оксидних плівок. Гранична товщина і колір оксидної плівки визначаються заданою напругою і не залежать від густини струму і концентрації електроліту. Ізолюючі властивості отриманих плівок досліджено шляхом катодного поляризації окисдованих зразків у сульфатному електроліті міднення.

Проведені дослідження дозволили встановити, що електрохімічне осадження міді є зручним інструментом для виявлення дефектних ділянок оксидних плівок. Показано, що внаслідок особливостей кінетики відновлення іонів Cu^{2+} на окисдованій поверхні титану для дослідження ізолюючих властивостей плівок доцільно використовувати початкові ділянки поляризаційних залежностей, які відповідають $\Delta E = 0,2-0,25 \text{ В}$. Результати поляризаційних вимірювань дозволили встановити, що очевидних залежностей між густиною струму окисдування, концентрацією електроліту, кінцевим значенням напруги на комірці і поляризацією при відновленні іонів Cu^{2+} не існує. Анодне включення зразків із мідним покриттям обумовлює оборотне розчинення більшості місць утворення осаду міді, що, ймовірно, вказує на електронну провідність дефектів плівки. Отримані результати дозволяють проводити зміну параметрів електролізу в широкому діапазоні без значного впливу режиму обробки сплаву на ізолюючі властивості плівок.

Ключові слова: анодна поляризація, оксидна плівка, електрохімічне осадження, поляризаційна залежність, діоксид титану.

Постановка проблеми. Титан і титанові сплави використовуються для виготовлення деталей, що поєднують високу питому міцність із низькою вагою і високою хімічною стійкістю. Одним із поширених застосувань титанових сплавів є виготовлення медичних імплантатів з високими механічними властивостями [1]. Недоліком титанових сплавів є, як правило, нижча порівняно з чистим титаном, корозійна стійкість. небезпека корозії імплантатів полягає у

можливості поверхневого руйнування виробу, яке супроводжується викришуванням частинок металу, що може викликати протікання запальних процесів в тканинах. Для підвищення корозійної стійкості поверхню титанових матеріалів модифікують шляхом формування керамічних, фосфатних або оксидних покриттів. Останній метод найбільш поширений, оскільки дозволяє отримувати плівки заданої товщини на виробі будь-якої конфігурації [2, 3]. Властивості

оксидних плівок цікаві з точки зору електрохімічної активності титанових імплантатів для прогнозування їх корозійної стійкості у фізіологічному середовищі організму. Відомо, що окрім складу, захисні властивості оксидних плівок визначаються їх пористістю і товщиною. Товщина плівки, одержаної електрохімічним оксидуванням, визначається величиною напруги; пористість визначається типом електроліту, режимом електролізу і складом сплаву. У випадку тонких оксидних плівок головною причиною, яка викликає корозію, є дефекти, що порушують суцільність оксиду, оскільки корозія титанових матеріалів з ідеальним покриттям повинна бути мінімальна внаслідок високого омичного опору TiO_2 .

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідження захисних властивостей оксидних плівок на титані є темою досить великої кількості робіт. Наприклад, захисні властивості анодних оксидних плівок, отриманих в сульфатному електроліті, досліджені у [4]. Показано, що оксидування у потенціостатичному режимі забезпечує підвищення корозійної стійкості титану TA2. Підвищення напруги оксидування покращує захисні властивості оксиду. Електрохімічна поведінка сплавів $Ti6Al4V$, $Ti6Al7Nb$ і $Ti13Nb13Zr$ досліджена у [5] для оцінки їх корозійної стійкості у фізіологічному розчині. Полярizaційні вимірювання показали, що досліджені матеріали характеризуються низькими густиною струму корозії, що вказує на пасивний стан досліджених зразків. У дослідженні [6] визначений вплив оксидних плівок на корозійну поведінку сплаву $Ti3Mo$.

Показано, що анодування приводить до формування напівпровідникових плівок, які характеризуються електрохімічною стабільністю у середовищі організму. Електрохімічна поведінка сплаву $Ti6Al4V$ у фізіологічному розчині досліджена у роботі [7]. Отримані значення струму корозії мають знижені значення порівняно з магнієвим сплавом AZ91D, що вказує на типову пасивну поведінку титану. У [8] корозійну поведінку сплаву $Ti15Mo$ у хлоридних розчинах із різними концентраціями іонів F^- досліджували методами потенціодинамічних кривих, імпедансу і хроноамперометрії.

Результати дослідження показали сильну залежність корозійної стійкості сплаву від концентрації фторид-іонів у електроліті. Корозія титанового сплаву $Ti24Nb4Zr8Sn$ у 0,9 % розчині $NaCl$ досліджена в [9]. Корозійну поведінку досліджували методом потенціодинамічних кривих. Пока-

зано, що структура захисної плівки залежить від режиму обробки металу. Анодні оксидні плівки, отримані на чистому титані у розчинах, які містили 1 М сульфатної і фосфатної кислот, досліджені у [10]. Показано, що збільшення напруги формування обумовлює підвищення корозійної стійкості оксидних плівок. Плівки, отримані у фосфатній кислоті, більш стійкі, ніж отримані у сульфатній, внаслідок меншої агресивності електроліту. У роботі [11] досліджена корозійна стійкість у фізіологічному розчині анодованих у ацетатному електроліті титану, нітінолу і сплаву $Ti6Al7Nb$. Встановлено, що утворення TiO_2 на поверхні зразків приводить до значного збільшення поляризаційного опору і зменшення густини струму корозії. Корозійна поведінка сплавів $Ni-Ti$ і $Ti-Nb-Sn$ у хлоридних розчинах методами потенціометрії і електрохімічного імпедансу досліджена у [12]. Значення потенціалів корозії вказують на те, що сплави $Ni-Ti$ і $Ti-Nb-Sn$ схильні до самостійної пасивації внаслідок утворення оксидної плівки. Електрохімічний імпеданс всіх зразків має високе значення і збільшується при експозиції, що вказує на покращення захисних властивостей оксидної плівки. Вплив бромід-іонів на пасивний стан анодованого титану розглянутий у роботі [13].

Показано, що іони бромиду обумовлюють появу точкових пробіїв оксидних плівок, що можна використовувати для отримання покриттів з упорядкованою структурою. Корозійні властивості титану зі змішаним покриттям з бору і металу досліджені з використанням спектрів електрохімічного імпедансу [14]. Анодна поляризація протягом приблизно 240 годин привела до більш високих значень ємності та реакційного опору для зразків з титанових матеріалів зі змішаним покриттям.

У дослідженні [15] вивчено вплив тривалості анодування на властивості оксиду, сформованого на сплаві $Ti6Al2Zr1Mo1V$. Встановлено, що формування оксидного шару проходить через стадії утворення компактного внутрішнього шару і зовнішнього пористого шару. У роботі [16] досліджено вплив товщини шару на корозійну стійкість сплаву $Ti6Al4V$. Досліджувалися поведінка зразків при поляризації і потенціали корозії.

Встановлено, що анодування сплаву $Ti6Al4V$ приводить до покращення корозійних характеристик, причому зростання напруги формування погіршує корозійні властивості плівок. Пористі оксидні плівки, отримані при електрохімічному анодуванні у фторидному електроліті, досліджені у [17]. Корозія і схильність до пітінгоутворення

зменшуються при анодуванні сплаву. У дослідженні [18] анодування в лужному електроліті використане для отримання діелектричних плівок на чистому титані.

Постановка завдання. Мета роботи – дослідження впливу режиму електролізу на ізолюючі властивості оксидних плівок, отриманих на сплаві Ti6Al4V у цитратних електролітах.

Виклад основного матеріалу дослідження.
Методика. Оксидування зразків сплаву проводили у гальваностатичному режимі, використовуючи джерело живлення Б5-50. Кінцеву напругу на комірці змінювали в діапазоні 10–100 В з кроком 10 В. Її значення в процесі електролізу вимірювали мультиметром Keithley-2000. Зразки сплаву шліфували, знежирювали, травили у суміші HNO_3 і HF (3:1). В якості комірки використовували стакан об'ємом 250 мл з допоміжним свинцевим електродом. Електрохімічне осадження міді виконували шляхом катодного включення оксидованих зразків у електроліті складу, $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$: $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 150, H_2SO_4 – 50. Поляризаційні залежності отримували за швидкості розгортки потенціалу $v_p = 10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$, використовуючи потенціостат ПИ 50-1. Електродом порівняння служив насичений хлоридсрібний електрод ЭВЛ-1М1. Потенціали на рисунках наведені в шкалі цього електрода.

Результати досліджень. Електроліти на основі карбонових кислот використовуються для отримання інтерференційно-забарвлених оксидних плівок [3]. При формуванні оксидних плівок у цитратних розчинах, які мають слабку травильну дію по відношенню до TiO_2 , слід очікувати лінійного росту напруги на комірці при гальваностатичному режимі оксидування. Дійсно, залежності, одержані на зразках сплаву, дозволяють зробити висновок щодо визначального впливу густини струму на динаміку утворення оксиду. Лінійність залежностей спостерігається в діапазоні $j_a = 0,5\text{--}5 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$. За більш низьких густин струму задана величина напруги не досягається, що пояснюється неповним заповненням поверхні зразків оксидним шаром. Характер формувальних залежностей, одержаних за цих умов, дозволяє зробити висновок щодо утворення плівок з незначною кількістю пор.

Часовий проміжок τ , необхідний для досягнення плівки граничної товщини при оксидуванні у гальваностатичному режимі, залежить тільки від кінцевого значення U (рис. 1). Це пояснюється тим, що оксидування відбувається лише за умови наявності певного градієнта потенціалу у плівці.

Очевидно, що у гальваностатичному режимі збільшення заданої формуючої U сприяє утворенню плівок більшої товщини внаслідок збільшення кількості електрики, яка проходить через ланцюг з коміркою.

Дослідження ізолюючих властивостей одержаних оксидних плівок проводили методом декоруння, суть якого полягала у катодному включенні оксидованих зразків в електроліті, який містить іони, що можуть утворювати осад металу при відновленні на дефектних місцях плівки.

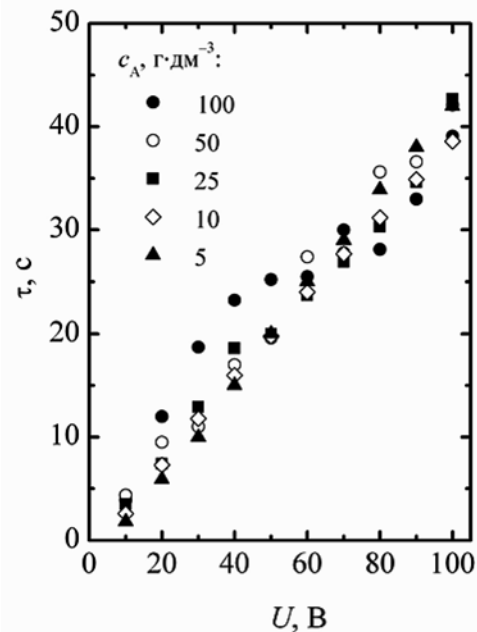


Рис. 1. Залежності тривалості формування оксидної плівки максимальної товщини, отримані при електрохімічному окисленні сплаву Ti6Al4V у гальваностатичному режимі за $j_a = 2 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$ у цитратних електролітах

Характерними залежностями, які дозволяють оцінити дефектність плівок, є поляризаційні залежності, одержані на оксидованих зразках. Одержані у сульфатному електроліті поляризаційні залежності наведені на рис. 2 і 3. Зміщення потенціалу всіх досліджених зразків у область негативних значень приводить до росту струму, який відповідає процесу відновлення іонів міді на дефектних місцях оксидної плівки. Зміна концентрації цитратної кислоти (рис. 2, а) і густини струму анодування (рис. 2, б) практично не впливає на ізолюючі властивості плівки. На це вказує незначна різниця густин струму на зразках, оксидованих в умовах зміни j_a і c_A . Така ж ситуація спостерігається і при дослідженні зразків, оксидованих в умовах зміни кінцевої напруги на комірці (рис. 3).

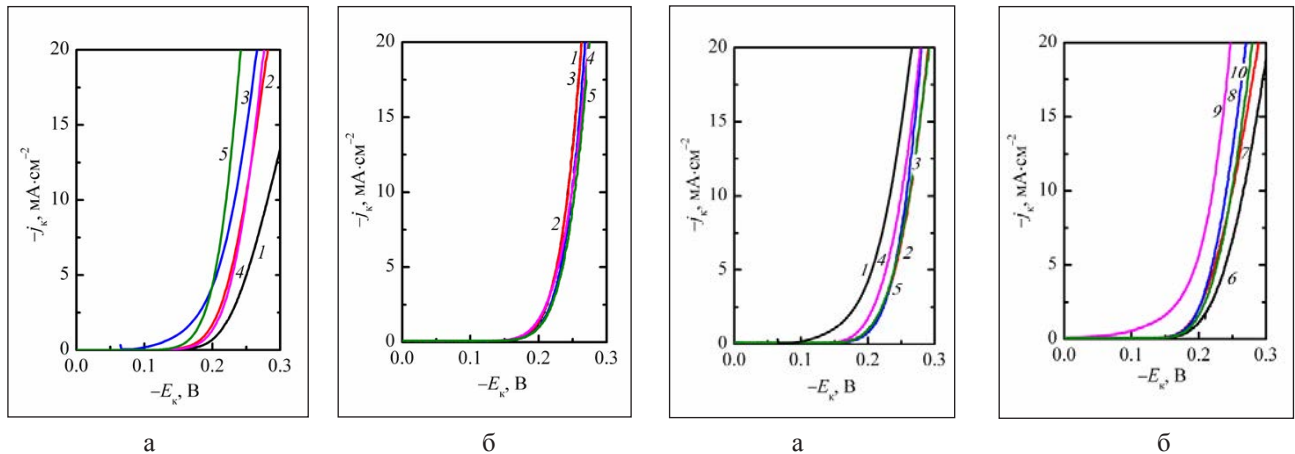


Рис. 2. Поляризаційні криві у сульфатному електроліті: *a* – режим окислення: $j_a = 2 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$, $U = 40 \text{ В}$ при $c_A, \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 25; 4 – 50; 5 – 100; *б* – режим окислення: $c_A = 50 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, $U = 40 \text{ В}$ при $j_a, \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 1,5; 4 – 2,0; 5 – 5,0

Рис. 3. Поляризаційні криві у сульфатному електроліті: *a* – режим окислення: $j_a = 2 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$, $c_A = 50 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ при $U, \text{ В}$: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50; *б* – режим окислення: $j_a = 2 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$, $c_A = 50 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ при $U, \text{ В}$: 6 – 60; 7 – 70; 8 – 80; 9 – 90; 10 – 100

Ідеальна оксидна плівка без ефектів, яка складається з TiO_2 , повинна мати високі ізолюючі властивості внаслідок великого омичного опору діоксиду титану, що обумовлюється великим значенням питомого опору ($\rho = 10^{13} \text{ Ом} \cdot \text{м}$). Опір оксидних плівок набагато менший, оскільки вони містять компоненти електроліту і мають дефекти, обумовлені сторонніми включеннями, механічними напруженнями, що приводить до появи тріщин в оксиді, нестехіометричним складом [19] або наявністю іонів-активаторів [20–22].

Результати поляризаційних вимірювань показують, що ізолюючі властивості оксидних плівок у всіх випадках майже однакові. На це вказує значення поляризації процесу катодного відновлення іонів міді. Залежності, наведені на рис. 2, отримані на зразках, окисдованих у гальваностатичному режимі з кінцевим значенням напруги 40 В. Очевидно, що в такому випадку ізолюючі властивості плівок визначаються їх товщиною, яка для всіх випадків, наведених на рисунку, є приблизно однаковою. Зміна концентрації електроліту або густини струму окисдування у даному випадку має другорядне значення.

Більш складно пояснити криві, наведені на рис. 3. Зростання величини кінцевої напруги, яке

досягається при електролізі у гальваностатичному режимі, повинне приводити до формування більш товстих плівок. Розрахунок, заснований на використанні закону Фарадея, в припущенні, що оксидна плівка складається з TiO_2 , вказує, що при $U = 10 \text{ В}$ її товщина становить біля 0,016 мкм, а при $U = 100 \text{ В}$ – 0,212 мкм. Очевидно, в даному випадку визначальне значення має не товщина плівки, а особливості її структури, що вимагає проведення подальших досліджень у даному напрямку.

Висновки. Досліджені ізолюючі властивості плівок, отриманих на сплаві Ti6Al4V у цитратних електролітах. Катодна поляризація зразків у сульфатному електроліті приводить до відновлення іонів Cu^{2+} з утворенням осаду на поверхні оксидної плівки у вигляді окремих точок. Показано, що зміна режиму окисдування (концентрації електроліту, густини струму, кінцевої напруги на комірці), має незначний вплив на поляризацію процесу відновлення іонів міді в діапазоні $\Delta E = 0,20 - 0,25 \text{ В}$. Очевидної залежності між режимом отримання оксидної плівки і значенням поляризації не виявлено. Зміщення потенціалу окисдованих зразків в область значень, більш негативних за 0,2 – 0,25 В, обумовлює швидке збільшення площі осаду міді і некоректність результатів вимірювань.

Список літератури:

1. Adya N., Alam M., Ravindranath T., Mubeen A., Saluja B. Corrosion in titanium dental implants: literature review. *J. Indian Prosthodont. Soc.* 2005. Vol. 5. P. 126–131.
2. Pilipenko A., Pancheva H., Deineka V., Vorozhbiyan R., Chyrkina M. Formation of oxide films on VT6 alloy in the conditions of anodical polarization in solutions H_2SO_4 . *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* 2018. Vol. 3. P. 33–38.
3. Ivashchenko M., Smirnova O., Kyselova S., Avina S., Sincheskul A., Pilipenko A. Establishing the patterns in the formation of films on the alloy Ti6Al4V in carbonic acid solutions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* 2018. Vol. 5. P. 21–26.

4. Yang G., Ma D., Liu L., Rong J., Yu X. Electrochemical behavior analyses of anodic oxide film obtained on TA2 pure titanium in sulfuric acid electrolyte. *Chem. Eng. Trans.* 2017. Vol. 59. P. 157–162.
5. Assisa S. L., Wolyneec S., Costa I. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. *Electrochimica Acta.* 2006. Vol. 51. P. 1815–1819.
6. Bouchemel H., Benchettara A. Corrosion behavior of a new Ti–3Mo alloy in simulated body fluid for biomedical applications. *Arab. J. Sci. Eng.* 2014. Vol. 39. P. 139–146.
7. Fekry A.M., El-Sherif R.M. Electrochemical corrosion behavior of magnesium and titanium alloys in simulated body fluid. *Electrochimica Acta.* 2009. Vol. 54. P. 7280–7285.
8. Kumar S., Narayanan T.S.N.S. Corrosion behaviour of Ti–15Mo alloy for dental implant applications. *J. Dentistry.* 2008. Vol. 36. P. 500–507.
9. Li J., Li S. J., Hao Y. L., Huang H. H., Bai Y., Hao Y. Q., Guo Z., Xue J. Q., Yang R. Electrochemical and surface analyses of nanostructured Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloys in simulated body solution. *Acta Biomater.* 2014. Vol. 10. P. 2866–2875.
10. Liu Z., Liu X., Donatus U., Thompson G. E., Skeldon P. Corrosion behaviour of the anodic oxide film on commercially pure titanium in NaCl environment. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014. Vol. 9. P. 3558–3573.
11. Milošev I., Blejan D., Varvara S., Muresan L. M. Effect of anodic oxidation on the corrosion behavior of Ti-based materials in simulated physiological solution. *J. Appl. Electrochem.* 2013. Vol. 43. P. 645–658.
12. Rosalbino F., Macciò D., Scavino G., Saccone A. In vitro corrosion behaviour of Ti–Nb–Sn shape memory alloys in Ringer's physiological solution. *J. Mat. Sci.: Materials in Medicine.* 2012. Vol. 23. P. 865–871.
13. Sazou D., Saltidou K., Pagitsas M. Understanding the effect of bromides on the stability of titanium oxide films based on a point defect model. *Electrochimica Acta.* 2012. Vol. 76. P. 48–61.
14. Wang J. T., Wang W. W., Wang C., Mao Z. Q. Corrosion behavior of three bipolar plate materials in simulated SPE water electrolysis environment. *Int. J. Hydr. Energy.* 2012. Vol. 37. P. 12069–12073.
15. Wu L., Liu J., Yu M., Li S., Liang H., Zhu M. Effect of anodization time on morphology and electrochemical impedance of anodic oxide films on titanium alloy in tartrate solution. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014. Vol. 9. P. 5012–5024.
16. Łępicka M., Grądzka-Dahlke M., Sobolewski A. The effect of anodizing conditions on the corrosion resistance of Ti6Al4V titanium alloy. *Materialprufung.* 2015. Vol. 57. P. 393–397.
17. Singh A., Singh B. P., Wani M. R., Kumar D., Sing J. K., Singh H. Effect of anodization on corrosion behaviour and biocompatibility of Cp-titanium in simulated body fluid. *Bull. Mat. Sci.* 2013. Vol. 36. P. 931–937.
18. Kahar Mr. S. D., Macwan A., Oza Ms. R., Oza V., Shah S. Characterization and corrosion study of titanium anodized film developed in KOH bath. *Int. J. Eng. Res. Appl.* 2013. Vol. 3. P. 441–445.
19. Sincheskul A., Pancheva H., Loboichenko V., Avina S., Khrystych O., Pilipenko A. Design of the modified oxide-nickel electrode with improved electrical characteristics. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* 2017. Vol. 5. P. 23–28.
20. Pilipenko A., Pancheva H., Reznichenko G., Mirgorod O., Miroshnichenko N., Sincheskul A. The study of inhibiting structural material corrosion in water recycling systems by sodium hydroxide. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* 2017. Vol. 2. P. 21–28.
21. Pancheva H., Reznichenko G., Miroshnichenko N., Sincheskul A., Pilipenko A., Loboichenko V. Study into the influence of concentration of ions of chlorine and temperature of circulated water on the corrosion carbon steel and cast iron. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* 2017. Vol. 4. P. 59–64.
22. Pilipenko A., Pancheva H., Khrystych O., Smirnova O. Carbon steel (St.3) corrosion caused by the circulating water flow. Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry / V. Z. Barsukov, Yu. V. Borysenko, V. G. Khomenko, O. V. Linyucheva; editor-in-chief V. Z. Barsukov. Kyiv : KNUTD, 2018. P. 143–151.

Bykhinuk O.O., Pilipenko O.I. STUDYING THE INSULATING PROPERTIES OF OXIDE FILMS OBTAINED ON THE Ti6Al4V ALLOY IN CITRATE ACID SOLUTIONS USING THE METHOD OF ELECTROCHEMICAL DECORATION BY COPPER

The investigation data of the formation peculiarities of oxide films on the Ti6Al4V alloy in citrate acid solutions have been given. It is shown that the behavior of alloy forming dependences is conditioned by the anode current density. At $j_a < 0.5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ the continuous oxide film is not formed on the alloy surface and the preset value of the final voltage on the cell is not reached. With an increase in $j_a > 0.5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, alloy forming dependences show a linear behavior that is indicative of the formation of low porous films. In these conditions, the oxide film formation rate is in direct proportion to the value of j_a . The electrochemical oxidation of Ti6Al4V alloy in tartaric acid solutions results in the formation of interference-colored oxide films.

The oxide film ultimate thickness and color are defined by the preset voltage and are independent of the current density and electrolyte concentration. The isolating properties of obtained films were studied by way

of the cathode polarization of oxidized specimens in the sulfate copper-plating electrolyte. The research done allows us to make a conclusion that electrochemical copper deposition is a convenient tool for the detection of defective spots in oxide films. It is shown that due to the specific features of the reduction kinetics of Cu^{2+} ions on the oxidized titanium it is reasonable to use for the studies the initial sections of polarization dependences that correspond to $\Delta E = 0.2-0.25$ V.

The alloy polarization dependences allow us to establish unavailability of apparent dependences between the oxidation current density, the electrolyte concentration, the cell final voltage value and the polarization that occurs during the Cu^{2+} ion reduction. The anodic connection of copper-coated specimens conditions the reversible dissolution of a greater portion of the specks of copper deposits. It is indicative of the electron conduction of film defects. The obtained data allow us to vary the electrolysis parameters in a wide range with no significant influence of the treatment mode of Ti6Al4V alloy on the quality of oxide coatings.

Key words: *anode polarization, oxide film, electrochemical deposition, polarization dependence, defect.*